

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-165838

(43)Date of publication of application : 10.06.2003

(51)Int.Cl. C08G 69/28

(21)Application number : 2002-276186 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.2002 (72)Inventor : TSUJII YASUTO
MARUYAMA TAKESHI
YOSHIDA HIDEKAZU
SUZUKI KENTA

(30)Priority

Priority number : 2001287662 Priority date : 20.09.2001 Priority country : JP

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYAMIDE, AND POLYAMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyamide which has m-xylylenediamine as ≥ 70 mol% of a diamine component in a relatively short time so that the contents of insoluble and infusible materials is low, with a high polymerization degree and with which gelation can remarkably be suppressed and the gelation during processing and molding is scarcely caused.

SOLUTION: The polymerization is carried out by minimizing the moisture contents in a raw material (preferably using a diamine and a dicarboxylic acid in bulk) and suitably controlling the reaction conditions in each process of continuous production. The ratio (molar ratio) of amounts of carboxy end groups (CEG)/amino end groups (AEG) of the CEG and AEG of the polyamide is controlled to ≥ 1.2 in the latter polymerization process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[Scope of Claims]

1. A method for producing polyamide, in which a dicarboxylic acid (C) and a diamine (A) are blended with each other such that a ratio by amount C/A (molar ratio) comes to be from 0.975 to 1.025 and the resultant mixture is supplied to an amidation step and, then, the mixture is subjected in the amidation step to a polycondensation and, thereafter, the resultant polymer is subjected to a continuous production process comprising an initial polymerization step and a late polymerization step for increasing a polymerization degree, to thereby produce polyamide in which at least 70% by mol of a diamine component is occupied by m-xylylene diamine,

being characterized in that a water content in a blended article of the dicarboxylic acid (C) and the diamine (A) is less than 20% by weight;

a relative viscosity (Rv_1) of a polymer to be produced in the amidation step is from 1.2 to 1.8; a relative viscosity (Rv_2) of a polymer to be produced in the initial polymerization step is from 1.4 to 2.1; and an increased portion (ΔRv) of the polymerization degree from the initial polymerization step to the late polymerization step is from 0.05 to 1.8; and

a ratio by amount CEG/AEG (molar ratio) of a carboxylic end group (CEG) to an amino end group (AEG) of a final polyamide is adjusted to be 1.2 or more by adding an amino end group modifier in the late polymerization step.

2. The method for producing the polyamide according to Claim 1, wherein the amino end group modifier is an acid anhydride.

3. An polyamide, in which at least 70% by weight of a diamine component comprises m-xylylene diamine,

being characterized in that a relative viscosity at 20°C is from 1.8 to 3.6;

a tertiary nitrogen content is 0.65% by mol or less; and

a ratio by amount CEG/AEG (molar ratio) of a carboxylic end group (CEG) to an amino end group (AEG) is 1.2 or more.

[0008]

[Mode for Carrying Out the Invention]

Hereinafter, the present invention will be described in detail. A polyamide to be produced according to the invention is a polyamide in which at least 70% by mol of a diamine component is occupied by m-xylylene diamine

(hereinafter, referred to also as "MXD"). When MXD in the diamine component is less than 70% by weight, an oxygen barrier property is remarkably deteriorated. An amount of MXD is preferably 75% by mol or more and, particularly preferably, 80% by mol or more. Examples of other diamine components than MXD include aliphatic diamines such as ethylene diamine, 1,2-propylene diamine, trimethylene diamine, tetramethylene diamine, pentamethylene diamine, hexamethylene diamine, heptamethylene diamine, octamethylene diamine, nonamethylene diamine, decamethylene diamine, undecamethylene diamine and dodecamethylene diamine; alicyclic diamines such as cyclohexane diamine, bis(4-aminocyclohexyl)methane; and aromatic diamines such as p-xylylene diamine. Among these diamines, ethylene diamine, 1,2-propylene diamine, hexamethylene diamine and p-xylylene diamine are preferred. Other diamine components than the MXD may be used either each singly or in combinations of two types or more at given ratios and can be used in the range of less than 30% by mol in an entire diamine component.

[0009]

Examples of the dicarboxylic acid components include aliphatic dicarboxylic acids such as adipic acid, sebacic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, undecanoic acid,

undecanedioic acid, dodecanedioic acid and a dimer acid; alicyclic dicarboxylic acids such as 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid; and aromatic dicarboxylic acids such as terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, xylylene dicarboxylic acid and naphthalene dicarboxylic acid. Among these dicarboxylic acids, adipic acid (hereinafter, referred to also as "AA"), sebacic acid (hereinafter, referred to also as "SA") and isophthalic acid (hereinafter, referred to also as "IPA") are preferred. The dicarboxylic acid components can be used either each singly or in combinations of two types or more at given ratios. When two types or more thereof are used in combinations, any two types or three types selected from among AA, SA and IPA are preferably used.

[0011]

According to the invention, the polyamide is produced by a continuous production process. The term "continuous production process" as used herein denotes a production process which contains a raw material blending step, an amidation step, an initial polymerization step and a late polymerization step, in which the raw material blending step, the amidation step, the initial polymerization step and the late polymerization step are

performed in respective apparatuses which are connected with one another such that a disposed material from an apparatus of a former step becomes a feed for an apparatus of a latter step and, then, production of from the raw material preparation to a final product (polyamide resin composition to be targeted) is continuously performed.

[0012]

FIG. 1 shows an example of an apparatus for carrying out the continuous production process. Hereinafter, respective steps (the raw material blending step, the amidation step, the initial polymerization step and the late polymerization step) will be described in detail with reference to accompanying drawings.

[0013] (1) Raw material blending step

In the present step, a dicarboxylic acid (C) and a diamine (A) are blended with each other such that a ratio by amount C/A (molar ratio) of the dicarboxylic acid (C) to the diamine (A) comes to be in the range of from 0.975 to 1.025 and, then, the resultant mixture is supplied to the next step, namely, the amidation step. When the ratio by amount C/A (molar ratio) of the dicarboxylic acid (C) to the diamine (A) comes out of these ranges, not only control of the polycondensation reaction of the polyamide, namely, the control of the reactions in steps of the next step which is the amidation step and subsequent steps

becomes extremely difficult, but also there is a case in which the polymerization degree of the polyamide does not sometimes reach a targeted polymerization degree. The ratio by amount of the dicarboxylic acid (C) to the diamine (A) is, preferably, in the range of from 0.980 to 1.020 (molar ratio) and, more preferably, in the range of from 0.985 to 1.015 (molar ratio).

[0014]

According to the invention, ordinarily, as shown in FIG. 1, the dicarboxylic acid and the diamine are supplied to the next amidation step in bulk by utilizing respective melting/storing tanks 1, 2 and respective raw material supply pumps 3a, 3b of the dicarboxylic acid and the diamine. Since the dicarboxylic acid is ordinarily a solid, the melting/storing tank 1 of the dicarboxylic acid is constituted by a melting tank 1a and a storage tank 2 for storing the carboxylic acid thus melted in the melting tank 1. It is appropriate that a melting/storage temperature of the dicarboxylic acid is from [a melting point of the dicarboxylic acid] to [the melting point plus 20°C]. When the melting/storage temperature comes higher than the stated range, there is a risk of causing thermal degradation or thermal decomposition of the dicarboxylic acid, which is not favorable. Further, when the melting/storage temperature comes lower than the stated

range, uneven melting occurs and, then, the ratio by amount of the dicarboxylic acid to the diamine in the blended material therebetween comes largely apart from the ratio by amount of 1:1, which is not favorable.

[0015]

A melting/storing tank 2 of the diamine is ordinarily constituted by a single tank. It is appropriate that a melting/storing temperature of the diamine is in the range of from a [melting point of the diamine] to [the melting point plus 20°C]. When the melting/storage temperature comes out of the stated range, this case is not favorable from the same reason as in the dicarboxylic acid. Further, the dicarboxylic acid and the diamine are preferably put in an inert gas atmosphere, for example, in a nitrogen gas atmosphere, for the purpose of suppressing the thermal oxidative decomposition.

[0016]

Raw material supply pumps 3a, 3b are devices for quantitatively supplying the dicarboxylic acid and the diamine in the respective melting/storing tanks 1, 2 and, then, blending them at a desired blending ratios and, thereafter, supplying the resultant mixture to the next amidation step. Although they are not particularly limited but are preferably plunger pumps.

[0019]

According to the invention, as described above, it is preferable that, by using the melting/storing tank 1 for the dicarboxylic acid and the melting/storing tank 2 for the diamine, the dicarboxylic acid the diamine are supplied to the amidation step still in respective bulk form (as melted articles). It is permissible to supply an aqueous solution containing respective salts of the dicarboxylic acid and the diamine to the amidation step. However, it is necessary to limit a quantity of water in each aqueous solution to be less than 20% by weight. In an aspect in which the aqueous solution containing the respective salts of the dicarboxylic acid the diamine is supplied to the amidation step, a storing tank which stores the aqueous solution of the diamine is used in place of the melting/storing tank 2 for the diamine, or a storing tank which stores the aqueous solution containing the salt of the dicarboxylic acid and the salt of the diamine is used in place of the melting/storing tank 1 for the dicarboxylic acid and the melting/storing tank 2 for the diamine.

[0020]

According to the present step, by supplying a blended article of the dicarboxylic acid the diamine in

bulk form to the amidation step or supplying an aqueous solution containing the salts of the dicarboxylic acid the diamine and having a water content of less than 20% by weight to the amidation step, in the polymerization steps after the next amidation step, generation of imine can sufficiently be suppressed.

[0021]

According to the invention, a targeted polymerization degree (final polymerization degree) of the polyamide is a polymerization degree in which a relative viscosity at 20°C when sulfuric acid is used as a solvent is from 1.8 to 3.6 and, preferably, from 1.9 to 3.3. When the relative viscosity is less than 1.8, a mechanical strength of the polyamide is deteriorated and, then, the polyamide is inappropriate as a raw material for a film or a sheet, while, when the viscosity is more than 3.6, in order to obtain the polyamide having such a high viscosity as described above, it is necessary to allow polymerization time duration in steps subsequent to the amidation step to be long and, for this account, coloration or deterioration of the polymer is generated. Further, the polyamide in which the relative viscosity is more than 3.6 tends to cause gelation at the time of processing and/of forming.

[0022] (2) Amidation step

The present step is a step for producing a polymer having a low polymerization degree by subjecting the diamine and dicarboxylic acid which are blended in a predetermined ratio by amount (blending ratio) in the raw material blending step and, then, continuously supplied to a polycondensation reaction.

[0023]

As for apparatuses to be used in the present step, a pipe reactor, a static mixer, a continuous vertical stirring tank and the like can be used and, among them, the pipe reactor is favorable. FIG. 1 shows the pipe reactor 4. An advantage for using the pipe reactor is in points that it is not necessary, constitutionally, to control a liquid surface, pressure resistance is excellent and an apparatus cost is low. In the present step, a polymer having a relative viscosity (Rv_1) of from 1.2 to 1.8 can be obtained by subjecting the dicarboxylic acid and the diamine which are supplied from the raw material blending step to the polycondensation. Namely, a reaction is performed such that the relative viscosity (Rv_1) of the polymer in the product (a product to be supplied to an apparatus in which the next step is performed) to be discharged from the apparatus in which the present step (amidation) is performed comes to be from 1.2 to 1.8. When the relative viscosity (Rv_1) is less than 1.2, the

polymerization degree is unduly small, to thereby put an extra load in the next step, namely, the initial polymerization step, in order to obtain the polyamide having a targeted polymerization degree. In another words, an amount of water generated in the initial polymerization step to be evaporated becomes large and bumping or clogging of water evaporation kettle may be generated, or, as a retention period of time is prolonged, troubles such as deterioration of productivity is generated, while, when the relative viscosity (Rv_1) is over 1.8, a melting viscosity of the reaction product becomes high, windage is generated in the apparatus, a fluctuation in polymerization degree is generated and, accordingly, it becomes difficult to produce the polyamide having a stable quality. The relative viscosity (Rv_1) according to the invention is, preferably, in the range of from 1.30 to 1.75 and, more preferably, in the range of from 1.35 to 1.70.

[0024]

Control of the polymerization degree of the polymer to be produced in the present step can be performed by adjusting a temperature, pressure, retention period of time and the like inside the apparatus. The term "retention period of time" as used herein denotes a period of time in which the polymer is present in the apparatus

and control of the retention period of time can be performed by adjusting largeness of the apparatus, quantity of raw materials to be supplied and the like and, for example, in a case of the pipe reactor, performed by adjusting largeness of the pipe (pipe diameter, pipe length) and/or quantity of the raw material to be supplied. On this occasion, the temperature inside the apparatus is, preferably, from about 110°C to about 300°C, the pressure inside the apparatus is, preferably, from about 0 to 1 MPa and the retention period of time is, preferably, from 5 to 120 minutes. As for more preferable conditions, the temperature inside the apparatus is from about 120°C to about 290°C (particularly preferably, from 130 to 280°C), the pressure inside the apparatus is from about 0 to 0.9 MPa (particularly preferably, from 0 to 0.8 MPa) and the retention period of time is from 10 to 110 minutes (particularly preferably, from 15 to 100 minutes).

[0025] (3) Initial polymerization step

The present step is a step for enhancing a polymerization degree of a polymer provided from the amidation step by evaporating condensed water in the polymer generated in the amidation step or an aqueous solvent in a case in which an aqueous solution containing the salts of the dicarboxylic acid and the diamine is used. As for apparatuses to be used, a vertical type stirring

tank, a centrifugal thin film type evaporator and the like can be used and, among these apparatuses, the vertical type stirring tank is preferred from the standpoint of easiness of control of the reaction conditions. FIG. 1 shows the vertical type stirring tank 5. The polymerization degree of the polymer having a low polymerization degree supplied from the amidation step is enhanced in the present step such that it comes to have the polymerization degree in which the relative viscosity (Rv_2) is in the range of from 1.4 to 2.1. Namely, a reaction is performed such that the relative viscosity (Rv_2) of the polymer in the product (product to be supplied to the apparatus in which the next late polymerization step is performed) discharged from the above-described reaction apparatus (tank) comes to be from 1.4 to 2.1. When the relative viscosity (Rv_2) is less than 1.4, the polymerization degree is unduly low and, then, a load to be put to the next step becomes large. Further, when the relative viscosity (Rv_2) is more than 2.1, in order to obtain an article having such viscosity, it is necessary to set an unduly long retention period of time in the reaction apparatus (tank) and, then, gelation or thermal degradation is likely to occur.

[0026]

The above-described relative viscosity (Rv_2) is, as a lower limit, preferably 1.60 or more and, more preferably, 1.75 or more and, particularly preferably, 1.80 or more, while, it is, as an upper limit, preferably 2.07 or less and, more preferably, 2.03. The control of the polymerization degree can be performed by adjusting the temperature, pressure and retention period of time inside the apparatus and the like. It is preferable that the temperature inside the apparatus is in the range of from [a melting point of the polyamide] to [the melting point plus 40°C]; the pressure inside the apparatus is from 0 to 1 MPa; and the retention period of time is from 10 to 150 minutes. The term "retention period of time" as used on this occasion denotes a period of time (a period of time of from filling to discharging) in which the polymer is present in the apparatus. As for reaction conditions, it is more preferable that the temperature inside the apparatus is from [a melting point of the polyamide] to [the melting point plus 35°C] (particularly preferably, [a melting point of the polyamide] to [the melting point plus 30°C]); the pressure inside the apparatus is from 0 to 0.9 MPa (particularly preferably, from 0 to 0.8 MPa); and the retention period of time is from 15 to 140 minutes (particularly preferably, from 15 to 130 minutes).

[0027] (4) Late polymerization step

The present step is a step in which a polymerization degree of the polymer produced in the initial polymerization step is increased up to a finally targeted polymerization degree (namely, by generating a polymer having a higher polymerization degree than that of the polymer produced in the initial polymerization step) and, at the same time, an amino end group modifier is added to the polymer such that a ratio by amount CEG/AEG (molar ratio) of a carboxylic end group (CEG) to an amino end group (AEG) of the polyamide of the final product is adjusted to be 1.2 or more.

As for apparatuses to be used in this step, a kneader such as a twin-screw extruder or a single-screw extruder can be used. Among other things, the twin-screw extruder which is excellent in kneading performance and easy in controlling the reaction or in adjusting the end group is preferred. FIG. 1 shows a twin-screw extruder 6. Further, as for the kneader, that provided with a pressure-reducing belt is used.

[0028]

In the present step, it is important to increase the polymerization degree of the polymer supplied from the initial polymerization step such that an increased portion (ΔR_v) of the relative viscosity comes to be in the range

of 1.8 or less. The term "increased portion (ΔRv) of relative viscosity" as used on this occasion means the following formula:

[relative viscosity (Rv_3) of the polymer to be discharged from the reaction apparatus (kneader) in which the present step is performed]-[relative viscosity (Rv_2) of the polymer to be generated in the initial polymerization step].

When the increased portion ΔRv of the relative viscosity is larger than 1.8, gelation can not sufficiently be suppressed. Namely, with a sharp increase of the viscosity, gelation tends to be generated even with a small amount of imine. Further, in the present step, since a sufficient kneading time is necessary for the amino end group modifier and the amino end group to react with each other, it is important to set the lower limit of ΔRv to be 0.05 or more.

[0029]

The amino end group modifier (hereinafter, referred to also as AEG modifier) can quantitatively be supplied via, for example, a feeder attached to the kneader. Such supply can be performed at any time from the time a reacted product is supplied to the kneader till the time it reaches a vacuum vent. As for the AEG modifiers, any compound can be used without any limitation so long as

they can react with an amino group and, for example, acid anhydrides, aliphatic or aromatic carboxylic acids and epoxy compounds are mentioned. Among other things, acid anhydrides are preferred, since they favorably react with an amino group, produce a CEG by a reaction and are friendly to the environment. Examples of acid anhydrides include acetic anhydride, succinic anhydride, maleic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, phthalic anhydride, trimellitic anhydride and pyromellitic anhydride. Among other things, succinic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, trimellitic anhydride and phthalic anhydride are preferred.

[0033]

Although kneading conditions (resin temperature; retention period of time; vent vacuum degree; and the like) in the present step vary depending on a final polymerization degree of a desired polyamide (as described above, the relative viscosity at 20°C at the time sulfuric acid is used as solvent is in the range of from 1.8 to 3.6) and the CEG/AEG, the resin temperature is preferably from [a melting point of the polyamide] to [the melting point plus 40°C] and, more preferably, from [a melting point of the polyamide] to [the melting point plus 45°C];

the vent vacuum degree is, preferably, from 1 to 750 hPa and, more preferably, from 1 to 700 hPa; and the retention period of time is, preferably, from 1 to 30 minutes, more preferably from 1.5 to 20 minutes and, particularly preferably, from 2 to 20 minutes.

[0045]

Production example of polyamide

In the description and drawings below, AA represents adipic acid; SA represents sebacic acid; IPA represents isophthalic acid; MXD represents m-xylylene diamine; HMDA represents hexamethylene diamine; SCA represents succinic anhydride; OPA represents phthalic anhydride; H-OPA represents hexahydrophthalic anhydride; TMA represents trimellitic acid; and CLM represents ϵ -caprolactam.

[0046]

EXAMPLE 1 (Polyamide A)

By using a production apparatus as shown in FIG. 1, a polyamide A was produced in a procedure as described below through a continuous production process containing a raw material blending step, an amidation step, an initial polymerization step and a late polymerization step.

0.105% by weight of sodium acetate and 0.21% by weight of sodium hypophosphite were dissolved in AA which has been

melted at 170°C. Such melted AA containing sodium acetate and sodium hypophosphite and MXD which has been heated at 60°C were continuously quantitatively supplied at supply rates of 4.766 kg/hr and 4.428 kg/hr, respectively, to a pipe reactor, for the amidation step, having a pipe diameter of 20A and a pipe length of 13.5 m by using respective plunger pumps. In the amidation step, a jacket temperature of the pipe reactor was set to be 300°C; an inner pressure was set to be 0.15 MPa; and the retention period of time was set to be 30 minutes. During the amidation step, the temperature was raised from 170°C to 245°C. A low polymer generated in the amidation step was continuously supplied into a vertical type stirring tank for the initial polymerization step. In the initial polymerization step, a temperature inside the vertical type stirring tank was set to be 265°C and a pressure therein was set to be 0.15 MPa and, then, an article supplied from the amidation step was allowed to be retained therein for 60 minutes, to thereby increase the polymerization degree. The polymer which has been subjected to the initial polymerization step was quantitatively supplied into a twin-screw extruder (trade name: TM-37BS; manufactured by Toshiba Machine Co., Ltd.) in which the resin temperature was controlled to be 265°C; the vent vacuum degree at 530 hPa; and a screw rotation

number at 150 rpm for the late polymerization step. Adjustment of CEG/AEG was performed by quantitatively supplying the acid anhydride (hexahydrophthalic anhydride) by using a feeder 4 minutes after the start of supply of the polymer into the twin-screw extruder. The retention period of time in the twin-screw extruder was about 6 minutes. The resultant polyamide was ejected into water in strand form and, then, cut into chips which were defined as polyamide A. Types and compositions (C/A, water content) of raw materials, physical properties of the polymer (amount of end group, CEG/AEG, relative viscosity, tertiary nitrogen content) are shown in Table 1. Further, production conditions (temperature, pressure, retention period of time) in each of the amidation step, the initial polymerization step and late polymerization step are shown in Table 2. Still further, the retention period of time in the amidation step was determined from a relation between a volume inside the pipe reactor and a supply amount, while the retention period of time in the initial polymerization step was determined from a relation between an amount of the low polymer inside the vertical type stirring tank and a discharge amount. Even still further, the retention period of time in the late polymerization step was determined by firstly obtaining a relation among a rotation number of the twin-screw

extruder, a supply amount of the polymer and the retention period of time thereof by using polyethylene and a coloring material (carbon black) in advance and, then, utilizing the thus-obtained relation.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-165838

(P2003-165838A)

(43) 公開日 平成15年6月10日 (2003.6.10)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 G 69/28

識別記号

F I

C 0 8 G 69/28

テームコード(参考)

4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-276186(P2002-276186)

(22) 出願日 平成14年9月20日(2002.9.20)

(31) 優先権主張番号 特願2001-287662(P2001-287662)

(32) 優先日 平成13年9月20日(2001.9.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 辻井 康人

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株

式会社ポリマー開発センター内

(72) 発明者 丸山 岳

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株

式会社ポリマー開発センター内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドの製造方法およびポリアミド

(57) 【要約】

【課題】 ジアミン成分の70モル%以上がm-キシリレンジアミンからなるポリアミドを、高重合度で不溶・不融物の含有量が少なく、しかも、その加工・成形時にゲル化が起こりにくいものとなるように、ゲル化を著しく抑制して、比較的短時間で製造できるポリアミドの製造方法を提供する。

【解決手段】 原料中の水分量を極力減らし（好ましくは、ジアミンとジカルボン酸をバルクで使用し）、連続製造プロセスで各工程の反応条件を適切に制御して重合を行い、かつ、後期重合工程でポリアミドの末端カルボキシル基（CEG）とアミノ末端基（AEG）の量比CEG/AEG（モル比）を1.2以上に調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジカルボン酸 (C) と、ジアミン (A) とを、その量比 C/A (モル比) が 0.975~1.025 となるよう調合してアミド化工程へ供給し、該アミド化工程で重縮合して生成した重合体を初期重合工程および後期重合工程にて高重合度化する連続製造プロセスにより、ジアミン成分の少なくとも 70 モル% が m-キシリレンジアミンからなるポリアミドを製造する方法であって、
ジカルボン酸 (C) とジアミン (A) との調合物における含水量が 20 重量% 未満であり、
アミド化工程で生成する重合体の相対粘度 (R_{v1}) が 1.2~1.8、初期重合工程で生成する重合体の相対粘度 (R_{v2}) が 1.4~2.1 及び初期重合工程から後期重合工程における重合度の増加分 (ΔR_v) が 0.05~1.8 であり、かつ、
後期重合工程で末端アミノ基変性剤を添加して、最終的なポリアミドの末端カルボキシル基 (CEG) と末端アミノ基 (AEG) の量比 CEG/AEG (モル比) を 1.2 以上に調整することを特徴とするポリアミドの製造方法。

【請求項 2】 末端アミノ基変性剤が酸無水物である請求項 1 記載のポリアミドの製造方法。

【請求項 3】 ジアミン成分の少なくとも 70 モル% が m-キシリレンジアミンからなるポリアミドであって、20℃での相対粘度が 1.8~3.6、三級窒素含有量が 0.65 モル% 以下、末端カルボキシル基 (CEG) と末端アミノ基 (AEG) の量比 CEG/AEG (モル比) が 1.2 以上であることを特徴とするポリアミド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は優れた酸素バリア性を有し、特に、酸素バリア性が要求されるフィルム、シート、容器および包装袋などの材料として、また、ポリエチレンテレフタレートなどの酸素バリア性の乏しいポリマーにブレンドして酸素バリア性を付与する改質剤として有用なポリアミドおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 食品、飲料品、医薬品、化粧品などの酸素による食味や風味、効能の変化を抑制し、かつ、長期の保存を可能にすることを目的に、種々の酸素バリア性素材が開発され、フィルム、シート、容器および包装袋等に使われている。従来公知の酸素バリア性素材としては、例えば、ポリビニアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン等がよく知られているが、近時、主たるジアミン成分が m-キシリレンジアミンからなるポリアミド (例えば、m-キシリレンジアミンとアジピン酸とからなるポリ-m-キシリレンジアミド等) が優れた酸素バリア性を有する素材として

注目されている (例えば、特許文献 1、2 参照)。

【0003】 ところで、一般に、ポリアミドはゲル化しやすいことが知られているが (例えば、特許文献 3 参照)、そのうちでも、主たるジアミン成分が m-キシリレンジアミンからなるポリアミド、特に、ジアミン成分の 70 モル% 以上が m-キシリレンジアミンからなるポリアミドは、非常にゲル化しやすい。そのために、重合過程でゲル化が起こり、ゲル化物が重合釜に堆積して重合釜が汚れ、この汚れを清掃するために多大な時間と労力を要するという問題を生じている。また、重合過程で生成するゲル化物が不溶・不融性の異物となって、製造されるポリアミドに混入し、ポリアミドの樹脂品質を低下させる原因となっている。さらに、製造されたポリアミドを加工・成形する際、高温下に置かれることでゲル化が起こり、これによって成形不良を生じたり、成形品の品位 (外観、性能) が低下する問題を生じている。

【0004】

【特許文献 1】 特開平 2-500846 号公報

【特許文献 2】 特開平 3-762 号公報

【特許文献 3】 特開 2000-72871 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記事情に鑑み、本発明の目的は、ジアミン成分の 70 モル% 以上が m-キシリレンジアミンからなるポリアミドを、その重合過程でのゲル化を抑制して、高重合度で不溶・不融物の含有量が少なく、しかも、その加工・成形時にゲル化が起こりにくいものとなるように、比較的短時間で製造できるポリアミドの製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、異物が少なく、酸素バリア性および加工・成形性に優れ、外観および性能に優れた成形品を得ることのできる高品質のポリアミドを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 ポリアミドのゲル化は三級アミドの生成によってポリマーが三次元化することによって起こり、三級アミドは 2 分子 (ポリマー鎖) の末端アミノ基から脱アンモニア反応によって生成するイミンによってもたらされる。本発明者等の鋭意研究の結果、主たるジアミン成分が m-キシリレンジアミンからなるポリアミドの製造において、イミン生成を抑制するには、重合原料 (ジアミンとジカルボン酸の調合物) 中の水分量を極力少なくすることが極めて有効であり、さらに、連続製造プロセスを採用して、該連続製造プロセスでのアミド化工程へ供給するジアミンとジカルボン酸の供給量比 (モル比) をできるかぎり 1:1 に近づけることによって、ゲル化を著しく抑制して、高重合度のポリアミドを短時間で製造できること、また、連続製造プロセスにおける後期重合工程においてポリアミドの末端カルボキシル基 (以下、CEG とも称す) 量が末端アミノ基 (以下、AEG とも称す) 量よりも多くなるように末

端基調整を行うことによって、得られるポリアミドが高温度下に置かれても分子量増加を起こしにくく、それによって、加工・成形時でのゲル化が効果的に抑制されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、本発明は以下の通りである。

(1) ジカルボン酸 (C) と、ジアミン (A) とを、その量比 C/A (モル比) が 0.975~1.025 となるよう調合してアミド化工程へ供給し、該アミド化工程で重縮合して生成した重合体を初期重合工程および後期重合工程にて高重合度化する連続製造プロセスにより、
10 ジアミン成分の少なくとも 70 モル% が m-キシリレンジアミンからなるポリアミドを製造する方法であって、ジカルボン酸 (C) とジアミン (A) との調合物における含水量が 20 重量% 未満であり、アミド化工程で生成する重合体の相対粘度 (R_{v1}) が 1.2~1.8、初期重合工程で生成する重合体の相対粘度 (R_{v2}) が 1.4~2.1 及び初期重合工程から後期重合工程における重合度の増加分 (ΔR_v) が 0.05~1.8 であり、かつ、後期重合工程で末端アミノ基変性剤を添加して、最終的なポリアミドの末端カルボキシル基 (CEG) と末端アミノ基 (AEG) の量比 CEG/AEG (モル比) を 1.2 以上に調整することを特徴とするポリアミドの製造方法。

(2) 末端アミノ基変性剤が酸無水物である上記 (1) 記載のポリアミドの製造方法。

(3) ジアミン成分の少なくとも 70 モル% が m-キシリレンジアミンからなるポリアミドであって、20℃での相対粘度が 1.8~3.6、三級窒素含有量が 0.65 モル% 以下、末端カルボキシル基 (CEG) と末端アミノ基 (AEG) の量比 CEG/AEG (モル比) が 1.2 以上であることを特徴とするポリアミド。

【0008】

【発明の実施形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明で製造するポリアミドは、ジアミン成分の少なくとも 70 モル% が m-キシリレンジアミン (以下、MXD ともいう) からなるポリアミドである。ジアミン成分における MXD が 70 モル% 未満であると、酸素バリア性が著しく低下してしまう。MXD の好ましい量は 75 モル% 以上、特に好ましくは 80 モル% 以上である。MXD 以外のジアミン成分としては、例えば、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン類；シクロヘキサレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン等の脂環式ジアミン類；p-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等が挙げられる。これらの中でも、エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、ヘキサメ

チレンジアミン、p-キシリレンジアミンが好ましい。当該 MXD 以外のジアミン成分は、単独で使用しても 2 種以上を任意の割合で組み合わせて使用してもよく、全ジアミン成分中、30 モル% 未満の範囲で使用される。

【0009】ジカルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ウンデカン酸、ウンデカジオン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフトレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、アジピン酸 (以下、AA ともいう)、セバシン酸 (以下、SA ともいう)、イソフタル酸 (以下、IPA ともいう) が好ましい。当該ジカルボン酸成分は、単独で使用しても 2 種以上を任意の割合で組み合わせて使用してもよい。2 種以上を組み合わせて使用する場合、AA、SA および IPA の中から選ばれるいずれか 2 種もしくはこれら 3 種を組み合わせて使用するのが好ましい。

【0010】上記ジアミン成分やジカルボン酸成分以外に、ε-カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類；アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類も共重合成分として使用してもよい。

【0011】本発明では連続製造プロセスでポリアミドを製造する。本発明における「連続製造プロセス」とは、原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程および後期重合工程からなり、各工程がそれぞれ個別の設備で行われ、かつ、これら複数の設備間が、前の工程の設備からの排出物が後の工程の設備への供給物となるように連結されていて、原料調合から最終製品 (目的のポリアミド) の生成までが連続的に行われるプロセスである。

【0012】図 1 は連続製造プロセスを実施する装置の一例の模式図である。以下、この図を参照しながら、各工程 (原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程および後期重合工程) を詳しく説明する。

【0013】①原料調合工程

本工程では、ジカルボン酸 (C) とジアミン (A) の量比 C/A (モル比) が 0.975~1.025 の範囲となるよう調合し、次工程のアミド化工程へ供給する。かかるジカルボン酸 (C) とジアミン (A) の量比 C/A (モル比) がこの範囲から外れると、ポリアミドの重縮合反応の制御、すなわち、次工程のアミド化工程以降の工程における反応制御が非常に困難となるだけでなく、場合によっては、ポリアミドの重合度が目標とする重合度まで到達しない場合がある。当該ジカルボン酸 (C) とジアミン (A) の量比 (C/A) は望ましくは 0.980~1.020 (モル比)、更に望ましくは 0.985~1.015 (モル比) である。

【0014】本工程は、通常、図 1 に示すように、ジカ

ルボン酸及びジアミンの各溶融・貯蔵槽 1、2 と原料供給ポンプ 3 a、3 b によって、ジカルボン酸及びジアミンをバルクのまま次のアミド化工程へ供給する。ジカルボン酸は通常固体であることから、ジカルボン酸の溶融・貯蔵槽 1 は、ジカルボン酸を溶融する溶融槽 1 a と、該溶融槽 1 a で溶融された溶融物を貯蔵する貯蔵槽 1 b とで構成される。ジカルボン酸の溶融・貯蔵温度は、[ジカルボン酸の融点]～[ジカルボン酸の融点+20℃]の範囲とするのが適当である。溶融・貯蔵温度をかか

る範囲よりも高くするとジカルボン酸の熱劣化や熱分解を生じる虞があり、好ましくない。また、かかる範囲よりも低くすると、不均一溶融となり、調合物におけるジカルボン酸とジアミンの量比が 1:1 から大きく外れるようになるため、好ましくない。

【0015】ジアミンの溶融・貯蔵槽 2 は通常単一槽で構成される。ジアミンの溶融・貯蔵温度は、[ジアミンの融点]～[ジアミンの融点+20℃]の範囲内が適当である。溶融・貯蔵温度がかか

る範囲外であると、ジカルボン酸と同様の理由から好ましくない。なお、ジカルボン酸およびジアミンとも、熱酸化分解を抑制する目的で不活性ガス雰囲気下、例えば窒素雰囲気下に置くことが好ましい。

【0016】原料供給ポンプ 3 a、3 b は、溶融・貯蔵槽 1、2 内のジカルボン酸およびジアミンをそれぞれ定量供給し、所望の調合比に調合して次のアミド化工程へ供給するための手段であり、特に限定はされないが、プランジャーポンプが好ましい。

【0017】溶融・貯蔵槽 1、2 内のジカルボン酸およびジアミンには、ポリアミドの熱酸化分解の抑制を目的として、あるいは重縮合触媒としてアルカリ金属化合物やリン化合物等を添加してもよい。アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属を含む化合物であり、例えば、次亜リン酸や亜リン酸のアルカリ金属塩（カリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩等）およびそれらの水和物、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等）、酢酸ナトリウム、酢酸ナトリウム・3水和物、酢酸カリウム、酢酸リチウム・2水和物等が挙げられ、中でも、次亜リン酸ナトリウムおよびその水和物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウムが好ましい。これらはいずれか 1 種または 2 種以上を併用してもよい。アルカリ金属化合物の添加量はポリアミドに対して金属原子（アルカリ金属原子）として 0～600 ppm が好ましく、より好ましくは 0～500 ppm である。

【0018】また、リン化合物としては、次亜リン酸、亜リン酸、リン酸およびこれらの Li、Na または K 塩；次亜リン酸、亜リン酸およびリン酸のメチル、エチル等の低級アルコールエステルなどが挙げられ、これらの中でも、次亜リン酸；亜リン酸；次亜リン酸の Li、Na 若しくは K 塩；亜リン酸の Li、Na 若しくは K 塩

が好ましい。当該リン化合物の添加量はポリアミドに対して P 原子として 0～550 ppm 好ましく、より好ましくは 0～500 ppm である。

【0019】本工程では、上記のように、ジカルボン酸の溶融・貯蔵槽 1 とジアミンの溶融・貯蔵槽 2 を使用して、ジカルボン酸とジアミンをバルクのまま（溶融物として）アミド化工程へ供給するのが好ましいが、ジカルボン酸とジアミンの塩を含む水溶液をアミド化工程へ供給するようにしてもよい。ただし、当該水溶液における水の量は 20 重量%未満にする必要がある。かかるジカルボン酸とジアミンの塩を含む水溶液をアミド化工程へ供給する態様の場合、ジアミンの溶融・貯蔵槽 2 の代わりに、ジアミンの水溶液を貯蔵した貯蔵槽を使用するか、または、ジカルボン酸の溶融・貯蔵槽 1 およびジアミンの溶融・貯蔵槽 2 の代わりに、ジカルボン酸とジアミンの塩を含む水溶液を貯蔵した貯蔵槽を使用する。

【0020】本工程において、ジカルボン酸およびジアミンのバルクの調合物をアミド化工程へ供給するか、若しくは、水分量が 20 重量%未満のジカルボン酸とジアミンの塩を含む水溶液をアミド化工程へ供給することで、次のアミド化工程以降の重合工程において、イミンの生成を十分に抑制することができる。

【0021】本発明において、ポリアミドの目標とする重合度（最終の重合度）とは、溶媒に硫酸を使用した 20℃での相対粘度が 1.8～3.6、好ましくは 1.9～3.3 の重合度である。該相対粘度が 1.8 未満では、ポリアミドの機械的強度が低いものとなり、フィルム、シートなどの原料として適切でなく、3.6 を超える場合、そのようなものを得るには、次工程のアミド化工程以降での重合時間を長くしなければならず、そのためにポリマーの着色や劣化を生じてまう。また、相対粘度が 3.6 を超えるポリアミドは加工、成形時においてゲル化が起こりやすくなる。

【0022】②アミド化工程

本工程は、原料調合工程により前記所定の量比（調合比）に調合されて連続的に供給されてくるジアミンとジカルボン酸から重縮合反応によって低重合度の重合体を生成する工程である。

【0023】本工程で使用される設備としてはパイプリアクター、スタティックミキサーおよび連続縦型攪拌槽方式等が使用できるが、パイプリアクターが好適であり、図 1 ではパイプリアクター 4 を示している。パイプリアクターを使用する利点は、その構造上、液面制御が不要、耐圧性が優れる及び設備費が安価である等の点である。本アミド化工程では、原料調合工程から供給されるジカルボン酸とジアミンを重縮合して相対粘度（ R_v ）が 1.2～1.8 の重合体を得る。すなわち、本工程（アミド化）を行う設備から排出される生成物（次工程の初期重合工程を行う設備に供給される生成物）中の重合体の相対粘度（ R_v ）が 1.2～1.8 となるよ

うに反応を行う。該相対粘度 (R_{v1}) が 1.2 未満では重合度が小さすぎて、目的の重合度のポリアミドを得るためには、次工程の初期重合工程での負担が大きくなる。すなわち、初期重合工程で生成する水の蒸発量が多くなり、突沸や水留出缶の詰まり等を生じたり、滞留時間が延びて生産性が低下する等の不具合を生じてしまう。逆に該相対粘度 (R_{v1}) が 1.8 を超えると反応物の溶解粘度が高くなり、反応設備内で偏流が発生して重合度にバラツキが生じ、安定した品質のポリアミドを製造することが困難になる。本発明において当該相対粘度 (R_{v1}) は 1.30~1.75 の範囲が好ましく、より好ましくは 1.35~1.70 の範囲である。

【0024】本工程で生成する重合体の重合度の制御は、設備内の温度、圧力、滞留時間等を調整することによって行われる。滞留時間とは、重合体が設備内に存在する時間であり、滞留時間の制御は、設備の大きさや原料供給量等を調整することによって行われ、例えばパイプリアクターの場合、パイプの大きさ (パイプ径、パイプ長) および/または原料供給量を調整することによって行われる。ここで、設備内温度は 110~300℃ 程度が好ましく、内圧は 0~1 MPa 程度が好ましく、滞留時間は 5~120 分程度が好ましい。より好ましい条件としては、設備内温度が 120~290℃ (とりわけ好ましくは 130~280℃)、内圧が 0~0.9 MPa (とりわけ好ましくは 0~0.8 MPa)、滞留時間が 10~110 分 (とりわけ好ましくは 15~100 分) である。

【0025】③初期重合工程

本工程は、アミド化工程から供給されてくる、アミド化工程で生成した重合体中の縮合水や、ジカルボン酸とジアミンの塩を含む水溶液を使用した場合の水溶媒を留去することによって、当該重合体の重合度を高める工程である。本工程で使用される設備としては縦型攪拌槽や遠心薄膜式蒸発機等が使用できるが、反応条件の制御が簡便な点から縦型攪拌槽が好ましい。図 1 には縦型攪拌槽 5 を示している。アミド化工程から供給された低重合度の重合体は、本工程で相対粘度 (R_{v2}) が 1.4~2.1 の範囲となるまで重合度が高められる。すなわち、上記の反応設備 (槽) から排出される生成物 (次工程の後期重合工程を行う設備に供給される生成物) における重合体の相対粘度 (R_{v2}) が 1.4~2.1 となるように反応を行う。当該相対粘度 (R_{v2}) が 1.4 未満では重合度が低すぎて、次工程での負担が大きくなる。また、2.1 より大きい場合は、そのようなものを得るには反応設備 (槽) 内の滞留時間が長くなりすぎ、ゲル化や熱劣化が起こりやすくなる。

【0026】上記相対粘度 (R_{v2}) は、その下限については好ましくは 1.60 以上、より好ましくは 1.75 以上、とりわけ好ましくは 1.80 以上であり、その上限については好ましくは 2.07 以下、より好ましく

は 2.03 以下である。重合度の制御は、設備内温度、圧力、滞留時間等を調整することによって行われ、設備内温度は [ポリアミドの融点]~[ポリアミドの融点+40℃] の範囲、内圧は 0~1 MPa、滞留時間は 10~150 分とするのが好ましい。ここでの滞留時間とは設備内に重合体が存在する時間 (投入~排出までの時間) である。より好ましい反応条件は、設備内温度が [ポリアミドの融点]~[ポリアミドの融点+35℃] (とりわけ好ましくは [ポリアミドの融点]~[ポリアミドの融点+30℃])、内圧が 0~0.9 MPa (とりわけ好ましくは 0~0.8 MPa)、滞留時間は 15~140 分 (とりわけ好ましくは 15~130 分) である。

【0027】④後期重合工程

本工程は、初期重合工程から供給されてくる、初期重合工程で生成した重合体の重合度を最終的に目標とする重合度まで高める (すなわち、初期重合工程で生成する重合体よりも高重合化した重合体を生じせしめ)、かつ、末端アミノ基変性剤を添加して、最終製品のポリアミドのカルボキシル末端基 (CEG) と末端アミノ基 (AEG) の量比 CEG/AEG (モル比) を 1.2 以上に調整する工程である。本工程で使用される設備としては、二軸ルーダー、一軸ルーダー等の混練機が使用できるが、混練効果に優れ、しかも反応の制御や末端基調整が容易な点から二軸ルーダーが好ましい。図 1 には二軸ルーダー 6 を示している。なお、混練機は減圧バントを備え付けたものを用いる。

【0028】本工程では、初期重合工程から供給されてくる重合体の重合度を、相対粘度の増加分 (ΔR_v) が 1.8 以下となる範囲で高めることが重要である。ここで相対粘度の増加分 (ΔR_v) とは、[当該工程を行う反応設備 (混練機) から排出される重合体の相対粘度 (R_{v3})]-[前記の初期重合工程で生成する重合体の相対粘度 (R_{v2})] を意味する。当該相対粘度の増加分 ΔR_v が 1.8 より大きい場合、ゲル化が十分抑制されなくなる。すなわち、粘度の急激な上昇によって、少ないイミン量でもゲル化を生じるようになる。なお、当該工程においては、末端アミノ基変性剤が末端アミノ基と十分に反応し得る混練時間が必要であることから、 ΔR_v の下限は 0.05 以上にすることが重要である。

【0029】末端アミノ基変性剤 (以下、AEG 変性剤ともいう) は、例えば、混練機に取り付けたフィーダーから、定量供給することによって行われる。その供給は、反応物が混練機に供給された時点から真空バントに至るまでの任意の時点で行なえる。該 AEG 変性剤としては、アミノ基と反応する化合物であれば特に制限なく使用でき、例えば、酸無水物、脂肪族または芳香族カルボン酸、エポキシ化合物等が挙げられる。とりわけ、酸無水物の使用が、アミノ基との反応性がよいこと、反応によって CEG が生成すること、および環境衛生上の点から好ましい。酸無水物としては、例えば、無水酢酸、

無水コハク酸、無水マレイン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられ、中でも、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水フタル酸が好ましい。

【0030】AEG変性剤の使用量は、所望のCEG/AEGおよびAEG量に応じて任意に選ばれる。しかしながら、大過剰の使用は、AEG変性剤が未反応状態で残るため、ポリアミドに対して有害となるだけでなく、コスト高となるので好ましくない。具体的には、酸無水物の場合、その揮発性や反応性に応じて、ポリアミド中に存在するAEG量に対して、通常、0.5～3.0倍当量、好ましくは0.8～2.5倍当量、特に好ましくは0.9～2.0倍当量である。

【0031】本工程において、ポリアミドのCEG/AEGを1.2以上にすることにより、加工・成形時において、ゲル化が極めて生じにくいポリアミドを製造できる。これは、ポリアミドは成形、加工時に高温下で置かれることで重合度（粘度）が上昇して（高分子量化して）、ゲル化が生じやすくなるが、CEG/AEGを1.2以上とすることで、かかる重合度（粘度）の上昇を抑制でき、これによって、ゲル化が抑制される。なお、CEG/AEGは好ましくは1.3以上、より好ましくは1.5以上である。また、CEG/AEGの上限は特に限定はされないが、短い滞留時間内でのAEGとAEG変性剤との反応性の点から50以下が好ましい。

【0032】また、CEG/AEG調整後のポリアミドのAEG量は熱酸分解の抑制等の点から、70meq/kg以下が好ましく、35meq/kg以下、とりわけ好ましくは30meq/kg以下である。すなわち、AEG量は小さければ小さい程好ましい。CEG量は、特に制限されないが、一般的には80～200meq/kg程度である。

【0033】当該工程での混練条件（樹脂温度、滞留時間、ベント真空度等）は、所望するポリアミドの最終の重合度（前記したように、溶媒に硫酸を使用した20℃での相対粘度が1.8～3.6の範囲である。）及びCEG/AEGによっても異なるが、樹脂温度は[ポリアミドの融点]～[ポリアミドの融点+40℃]が好ましく、より好ましくは[ポリアミドの融点]～[ポリアミドの融点+45℃]であり、ベント真空度は1～750hPaが好ましく、より好ましくは1～700hPaであり、滞留時間は1～30分が好ましく、より好ましくは1.5～25分、とりわけ好ましくは2～20分である。

【0034】なお、最終的なポリアミドのCEG/AEGを調整するために、重合原料におけるジアミンとジカルボン酸のモルバランスを崩す、または、ジアミンまたはジカルボン酸と反応性を有する一官能性化合物（末端基変性剤）を添加する方法が考えられるが、かかる方法

を採用すると、重縮合反応の遅延が起こり、ポリアミドの重合度を目標とする重合度まで高めることが困難となる。

【0035】本発明の製造方法では、ジアミン、特に、m-キシリレンジアミンの2分子の末端アミノ基からのイミンの生成を十分に抑制でき、三級アミドの生成によるポリマーの三次元化（ゲル化）を十分に抑制して、ジアミン成分の少なくとも70モル%がm-キシリレンジアミンからなるポリアミドを十分に高い重合度に比較的短時間で製造することができる。そして、このようにして製造される本発明のポリアミドは、優れた酸素バリアー性および十分に高い重合度（相対粘度が1.8～3.6）を有するとともに異物が少なく、さらに、三級窒素含有量が0.65モル%以下で、1.2以上のCEG/AEGを有することから、加工・成形時においてゲル化が極めて起こりにくく、外観および性能に優れた高品位の成形品を得ることのできるポリアミドとなる。ここで「三級窒素含有量」はポリアミド中の二級アミド（結合）の窒素に対する三級アミド（結合）の窒素の比率（モル比）である。

【0036】

【実施例】以下、本発明の実施例と比較例を記載して、本発明をより具体的に説明する。なお、実施例と比較例における分析および測定は以下の方法で行った。

【0037】〔三級窒素含有量の測定〕試料をヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）に溶解しバリアン社製Unity-500NMR分光器を用いて、炭素¹³（C¹³）のスペクトルを解析して三級窒素含有量（二級アミドに基づく窒素に対するモル比（モル%））を測定した。

【0038】〔末端カルボキシル基（CEG）量の測定〕試料0.2gにベンジルアルコール10mlを加え、180±5℃にて5分間で溶解させた。この溶液を水中にて15秒間冷却し、フェノールフタレインを指示薬として、エタノール性水酸化カリウム溶液（0.5N-KOH 80mlにエタノールを加え1000mlに調製した）で滴定し、以下の式により算出した。

$$\text{CEG (meq/kg)} = \{ [(A-B) \times N \times f] / (w \times 1000) \} \times 10^5$$

A：滴定量（ml）

B：溶解のブランク滴定量（ml）

N：エタノール性水酸化カリウムの濃度（mol/l）

f：エタノール性水酸化カリウムのファクター

w：試料重量（g）

【0039】〔末端アミノ基（AEG）量の測定〕試料0.6gをフェノール/エタノール（容積比4/1）50mlに溶解し、次いで、水/エタノール（容積比3/2）20mlを加え、指示薬メチルオレンジを一滴加えた。エタノール性塩酸水溶液（1/10NのHClを100mlとエタノール50mlに蒸留水を加えて500

mlに調製した。)で滴定し、以下の式により算出した。ブランクとして遷移金属の原子価量を差し引いた。

$$AEG (meq/kg) = \{ [(A-B) \times N \times f] / (w \times 1000) \} \times 10^6$$

A: 滴定量 (ml)

B: 溶媒のブランク滴定量 (ml)

N: エタノール性HClの濃度 (mol/l)

f: エタノール性HClのファクター

w: 試料重量 (g)

【0040】〔相対粘度の測定〕ポリアミド0.25gを96.3%の硫酸25mlに溶解し、この溶液10mlをオストワルド粘度管にて20℃で測定し、下記式より求めた。

$Rv = t / t_0$

t_0 : 溶媒の落下秒数

t: 試料溶液の落下秒数

【0041】最終の重合体(後期重合工程後の重合体)の相対粘度(Rv_2)は後期重合工程後のチップを用いて行った。アミド化工程後の重合体の相対粘度(Rv_1)はアミド化工程から初期重合工程への移送ラインに設けたサンプリングバルブによりサンプリングした試料のそれを測定した。初期重合工程後の重合体の相対粘度(Rv_2)は初期重合工程から後期重合工程への移送ラインに設けたサンプリングバルブによりサンプリングした試料のそれを測定した。

【0042】〔酸素透過係数の測定〕JIS K 7126に準拠して、24℃、100%RHの条件で測定した。酸素透過係数は、その値が小さければ小さいほど酸素を透過し難くなることを意味し、食品、飲料品、医薬品、化粧品等の長期保存安定性に優れることになる。本発明において、望ましい酸素透過係数は5以下、更に望ましくは4以下である。

【0043】〔ゲル化時間〕ゲル化時間とは加熱された試料がゲル化するまでに要する時間であり、この値が大きいく、ゲル化しにくく、また、不溶・不融性の異物が少ないことを意味する。内容量約20mlの枝付き試験管に100℃で24時間減圧乾燥した試料(ポリアミド)3gを入れ、減圧窒素置換を3回行なった後、30ml/分の窒素ガスを流しながら、260℃恒温のオイルバス中に浸漬し所定時間加熱を行なった。そして、かかる加熱処理した試料0.25gを96%硫酸25mlに室温下16時間溶解した時、不溶物を視認するまでに要した時間を測定した。本発明において、ゲル化時間は長ければ長いほど望ましいが、12時間以上が望ましく、13時間以上が特に望ましい。

【0044】〔粘度上昇指数(ΔRg)〕該粘度上昇指数(ΔRg)はポリアミドの経時による粘度変動の指標であり、下記式で定義される。

$$\Delta Rg = [(\text{ゲル化1時間前の相対粘度}(Rvt)) - (\text{ゲル化処理前の相対粘度}(Rvb))] / (\text{ゲル化処理開始から$$

ゲル化1時間前までに要した時間)

ここでの相対粘度(Rvt)および(Rvb)はいずれも上記相対粘度の測定方法で測定した。また、ゲル化1時間前の相対粘度を採用しているのは、ゲル化時の相対粘度は試料が不溶化して値が変化するためである。かかる粘度上昇の指数(ΔRg)が小さいことは、加工・成形時等での粘度上昇が少なく、加工・成形性に優れ、また、ゲル化しにくいことであり、当該指数は0.15以下が好ましく、0.13以下が特に好ましい。

【0045】ポリアミドの製造例

下記の記載および表中において、AAはアジピン酸、SAはセバシン酸、IPAはイソフタル酸、MXDはm-キシリレンジアミン、HMDAはヘキサメチレンジアミン、SCAは無コハク酸、OPAは無水フタル酸、H-OPAはヘキサヒドロ無水フタル酸、TMAはトリメリット酸、CLMはε-カプロラクタムを示す。

【0046】〔実施例1(ポリアミドA)〕図1に示す製造設備を使用して、原料調合工程、アミド化工程、初期重合工程および後期重合工程よりなる連続製造プロセスにより、以下の手順でポリアミドAを製造した。170℃で溶解したAAに0.105重量%の酢酸ナトリウムおよび0.21重量%の次亜リン酸ソーダを溶解した、酢酸ナトリウムおよび次亜リン酸ソーダを含む熔融AAと、60℃に加熱したMXDとを、それぞれランジャーポンプにて、AAについては4.766kg/hの供給量で、MXDについては4.428kg/hの供給量で、アミド化工程用のパイプ径が20A、パイプ長が13.5mのパイプリアクターへ連続的に定量供給した。アミド化工程では、パイプリアクターのジャケット温度300℃、内圧を0.15MPaとし、滞留時間を30分とした。この間に、内容物の温度は170℃～245℃まで上昇した。アミド化工程で生成した低重合体は初期重合工程用の縦型攪拌槽に連続的に供給した。初期重合工程では、縦型攪拌槽の内温を265℃、内圧を0.15MPaとし、アミド化工程からの供給物を60分間滞留させ、高重合度化を行なった。初期重合工程を経た重合体は後期重合工程用の、樹脂温度265℃、ベント真空度530hPa、スクリー回転数150rpmに制御された東芝機械(株)製TEM-37BS二軸ルーダーに定量供給した。CEG/AEGの調整は、二軸ルーダーへ重合体の供給開始から4分後に酸無水物化合物(ヘキサヒドロ無水フタル酸)をフィーダーにより定量供給することによって行なった。二軸ルーダー内における滞留時間は約6分間であった。得られたポリアミドはストランド状で水中へ吐出しチップ状にカッティングした。これをポリアミドAとする。表1に原料の種類、組成(C/A、水分量)、重合体の物性(末端基量、CEG/AEG、相対粘度、三級窒素含有量)を示す。また、表2にアミド化工程、初期重合工程および後期重合工程における製造条件(温度、圧力、滞留時

間)を示す。なお、アミド化工程における滞留時間は、パイプリアクター内の容積と供給量の関係から求め、初期重合工程における滞留時間は縦型攪拌機内の低重合体量と吐出量の関係から求めた。また、後期重合工程における滞留時間は、予めポリエチレンと着色顔料(カーボンプラック)を使用し、二軸ルーダーの回転数およびポリマー供給量と、滞留時間の関係を把握し、これを適用した。

【0047】[比較例1(ポリアミドB)、実施例5(ポリアミドI)、比較例1(ポリアミドJ)、実施例8(ポリアミドN)、比較例7(ポリアミドO)、実施例9(ポリアミドP)]上記ポリアミドAと同様に図1の製造設備を使用し、連続製造プロセスにより、表1に示す原料を、表2に示す条件で重合してポリアミドB、I、J、N、O、Pを得た。なお、ポリアミドI、J、N、O、Pの製造では、アミド化工程、初期重合工程および後期重合工程における滞留時間は上記ポリアミドAのそれと同じにし、CEG/AEG調整を行わないポリアミドBについては後期重合工程の滞留時間を5分間とした。

【0048】[実施例2(ポリアミドC)、実施例3(ポリアミドD)、実施例6(ポリアミドL)]上記ポリアミドAと同様に図1の製造設備を使用し、連続製造プロセスにより、表1に示す原料を、表2に示す条件で重合してポリアミドC、D、Lを得た。なお、アミド化工程及び初期重合工程における滞留時間はそれぞれ35分、70分に変更した。

【0049】[比較例2(ポリアミドE)、比較例3(ポリアミドF)]上記ポリアミドAと同様に図1の製造設備を使用し、連続製造プロセスにより、表1に示す原料を、表2に示す条件で重合してポリアミドE、Fを得た。なお、アミド化工程、初期重合工程及び後期重合工程における滞留時間はそれぞれ60分、90分、8分と延長したが、ポリマーの重合度は低く目的とする重合度(相対粘度1.8~3.6)に達しなかった。

【0050】[実施例4(ポリアミドG)、実施例7(ポリアミドM)]上記ポリアミドAと同様に図1に示す製造設備を使用し、連続製造プロセスにより、表1に示す原料を、表2に示す条件で重合してポリアミドG、Mを得た。ポリアミドGは、原料調合工程における、酢酸ナトリウムおよび次亜リン酸ソーダを含む溶融AAのプランジャーポンプによるパイプリアクターへの供給量を4.766kg/hrとし、一方、81.3重量%のMXD水溶液を使用し、これのプランジャーポンプによるパイプリアクターへの供給量を5.448kg/hrとし、アミド化工程及び初期重合工程の滞留時間をそれぞれ40分、70分とした。ポリアミドMは、原料調合工程において、酢酸ナトリウムおよび次亜リン酸ソーダを含むAAとIPAの混合物を使用し、これのプランジャーポンプによるパイプリアクターへの供給量を4.8

96kg/hrにし、72.9重量%のMXD水溶液のプランジャーポンプによるパイプリアクターへの供給量を6.070kg/hrにし、アミド化工程及び初期重合工程の滞留時間をそれぞれ40分、75分とした。

【0051】[比較例4(ポリアミドH)、比較例6(ポリアミドK)、比較例8(ポリアミドQ)]加圧式反応釜に14614部のAA、13619部のMXD、14.96部の酢酸ナトリウム、30.94部の次亜リン酸ソーダ及び水23100部を仕込み釜内を十分窒素置換した。反応釜を密閉し45分間でジャケット温度を275℃まで昇温した。釜内圧を1MPaに調圧して水抜きを行ないながら反応を続けた。反応温度は水の留出とともに上昇し昇温開始から270分で240℃まで達した。この時点で放圧を開始し60分間で常圧とした。この間に反応温度は260℃まで上昇した。同温度で更に60分間反応を続けた後内容物をストランド状で水中へ吐出しポリアミドを得た。このポリアミドに対してポリアミドAの製造に使用した二軸ルーダーを使用し、CEG/AEGの調整を行った。すなわち、ポリアミドに酸無水物(無水フタル酸)を均一混合した後減圧乾燥し、樹脂温度260℃、スクリュウ回転数100rpm、ベント真空度200hPaの条件で行なった。これをポリアミドHとする。ジカルボン酸、ジアミンの種類、および、原料中の水分量を表1に示すように変更した以外は、上記ポリアミドHの製造方法に準拠してポリアミドK、Qを得た。

【0052】[比較例9(ポリアミドR)]図1に示す製造設備を使用し、連続製造プロセスにより、以下の手順でポリアミドRを製造した。調合缶にて、14.738gの水、17.800gのAA、16.588gのMXD、31.8gの酢酸ソーダおよび21.3gの次亜リン酸ソーダを加え、0.22MPa、135℃の条件で攪拌下に70重量%のAA-MXD塩水溶液を調製した。このAA-MXD塩水溶液を毎時8.12Lの流量でプランジャーポンプにてジャケット温度300℃、内圧3.5MPaに制御したパイプリアクター内に供給した。パイプリアクター内における滞留時間は35分でこの間に内容物の温度は240℃まで上昇した。アミド化工程で生成した低重合体は、内温285℃、3.5MPaに制御された初期重合工程で60分間滞留させ、溶媒として使用した水及び縮合水を蒸発留去して高重合体とし、樹脂温度300℃、ベント真空度500hPa、スクリュウ回転数150rpmに制御した二軸ルーダーに定量供給した。二軸ルーダーへの重合体供給開始から4.5分後にヘキサヒドロ無水フタル酸を定量供給して、CEG/AEGの調整を行った。二軸ルーダー内における滞留時間は約6.5分間であった。

【0053】[実施例10(ポリアミドS)]アミド化工程及び初期重合工程における圧力(内圧)を0.70MPaに変更した以外は実施例1と同様にしてポリアミ

ドSを製造した。なお、アミド化工程において、パイプリアクターの内容物の温度は170℃～246℃まで上昇した。

* 【 0 0 5 4 】

【表 1】

*

ポリアミド	ジカルボン酸		ジアミン	C/A (モル比)	水分 量 (wt%)	アミド化 工程 (Rv)	初期重合 工程 (Rv)	溶媒系			式量比			後期重合工程	三級窒素 (mol%)	
	種類	(mol%)						種類	(mol%)	CEG (mol/kg)	AEG (mol/kg)	CEG/AEG (モル比)	(Rv)			(ΔRv)
A	AA	100	MXD	100	0	1.51	1.95	H-OPA	90	134	8	16.75	2.23	0.28	0.36	
B	AA	100	MXD	100	0	1.63	2.01	—	—	—	74	71	1.04	2.68	0.39	
C	AA	100	MXD	100	0	1.45	1.82	SCA	60	118	34	3.47	2.11	0.28	0.28	
D	AA	100	MXD	100	0	1.47	1.85	OPA	40	103	69	1.48	2.18	0.31	0.37	
E	AA	100	MXD	100	0	1.18	1.48	—	—	—	108	97	1.11	1.73	0.28	0.41
F	AA	100	MXD	100	0	1.13	1.41	TMA	70	98	115	0.83	1.68	0.27	0.46	
G	AA	100	MXD	100	10	1.49	1.91	OPA	100	148	8	24.87	2.20	0.29	0.38	
H	AA	100	MXD	100	80	—	—	OPA	80	73	67	1.09	2.19	—	0.71	
I	SA	100	MXD	100	0	1.71	2.02	SCA	100	139	11	12.64	2.34	0.32	0.33	
J	SA	100	MXD	100	0	1.69	1.98	—	—	89	73	0.95	2.73	0.75	0.38	
K	IPA	100	MXD	100	85	—	—	TMA	60	114	23	4.96	2.35	—	0.82	
L	AA	40	MXD	100	0	1.57	1.96	OPA	100	142	5	28.4	2.26	0.3	0.38	
M	AA	80	MXD	100	15	1.46	1.90	SCA	60	123	21	5.36	2.13	0.23	0.46	
IPA	20															
N	AA	100	MXD	80	0	1.55	1.84	H-OPA	80	137	8	17.13	2.23	0.29	0.34	
			HMDA	20												
O	AA	100	MXD	60	0	1.60	2.01	H-OPA	80	142	7	20.29	2.28	0.27	0.36	
			HMDA	40												
P	AA	100	MXD	80	0	1.44	1.87	SCA	70	128	19	6.74	2.13	0.26	0.27	
			GLM	10												
Q	AA	100	MXD	65	0	—	—	SCA	70	125	14	8.93	2.09	—	0.68	
			CLM	35												
R	AA	100	MXD	100	30	1.26	1.78	H-OPA	90	143	12	11.8	2.14	0.36	0.67	
S	AA	100	MXD	100	0	1.31	1.60	H-OPA	91	140	13	10.77	2.16	0.52	0.42	

AA: アジピン酸 SA: セバシン酸 IPA: イソフタル酸
MXD: メチルジベンジジン酸 GLM: グリコールモノカルボン酸 CLM: クロロメチルモノカルボン酸
SCA: 無水コハク酸 H-OPA: ヘキサビドロ無水フタル酸 CLM: ε-カプロラクタム

AA: アジピン酸, SA: セバシン酸, IPA: イソフタル酸
SCA: 鄰水コハ酸, H-OPA: ヘキサヒドロ鹽水フタル
MXD: m-キシリレンジアミン, HMDA: ヘキサメチレンジアミン
OPA: 新水フタル酸, TMA: 新トリメリット酸
CLM: ε-カポラクトム

【 0 0 5 5 】

【表 2】

ポリアミド	アミド化工程			初期重合工程			後期重合工程		
	温度 (℃)	圧力 (MPa)	滞留時間 (分)	温度 (℃)	圧力 (MPa)	滞留時間 (分)	温度 (℃)	圧力 (hPa)	滞留時間 (分)
A	170→245	0.15	30	265	0.15	60	265	530	6.0
B	170→245	0.13	30	265	0.13	60	265	530	5.0
C	170→245	0.15	35	265	0.15	70	265	500	6.0
D	170→245	0.15	35	265	0.15	70	265	500	6.0
E	170→245	0.15	60	265	0.15	90	265	450	8.0
F	170→245	0.15	60	265	0.15	90	265	450	8.0
G	170→245	0.15	40	265	0.15	70	265	500	6.0
I	170→245	0.12	30	265	0.12	60	265	530	6.0
J	170→245	0.13	30	265	0.13	60	265	500	6.0
L	170→245	0.15	35	265	0.15	70	265	500	6.0
M	170→245	0.15	40	265	0.15	75	265	500	6.0
N	170→245	0.15	30	265	0.15	60	265	530	6.0
O	170→245	0.13	30	265	0.13	60	265	530	6.0
P	170→245	0.15	30	265	0.15	60	265	530	6.0
R	135→245	3.50	35	265	3.50	60	300	500	6.5
S	170→246	0.70	30	265	0.70	60	265	530	6.0

【0056】以上製造したポリアミドA～Rのゲル化時間、粘度上昇指数(ΔR_g)、酸素透過係数を表3に示す。なお、表中の*は測定限界を意味する

*【0057】
【表3】

	ポリアミド	ΔR_g	ゲル化時間 (hrs)	酸素透過係数 ($\text{ml} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa} \times 10^{-4}$)
実施例	1 A	0.085	28.0	2.9
	2 C	0.059	49.5	3.1
	3 D	0.063	40.5	3.0
	4 G	0.076	31.5	2.8
	5 I	0.082	29.5	3.3
	6 L	0.071	30.5	3.2
	7 M	0.117	16.5	3.5
	8 N	0.096	20.5	3.6
	9 P	0.069	37.5	3.5
	10 S	0.084	27.0	2.9
比較例	1 B	0.382	10.5	3.1
	2 E	<0.01*	>50	3.4
	3 F	<0.01*	>50	3.3
	4 H	0.465	3.5	3.2
	5 J	0.356	4.5	3.6
	6 K	0.181	6.5	2.7
	7 O	0.108	24.5	6.1
	8 Q	0.078	31.5	5.9
	9 R	0.413	11.5	3.4

【0058】

【発明の効果】以上の説明により明らかなように、本発明によれば、ジアミン成分の70モル%以上がm-キシリレンジアミンからなるポリアミドを、高重合度で不溶・不融物の含有量が少なく、しかも、その加工・成形時にゲル化が起こりにくいものとなるように、ゲル化を著しく抑制して、比較的短時間で製造することができる。そして、このようにして得られるポリアミドは、優れた酸素バリアー性および加工・成形性を有し、外観および性能に優れた成形品を得ることのできる高品質のポリア

ミドとなる。

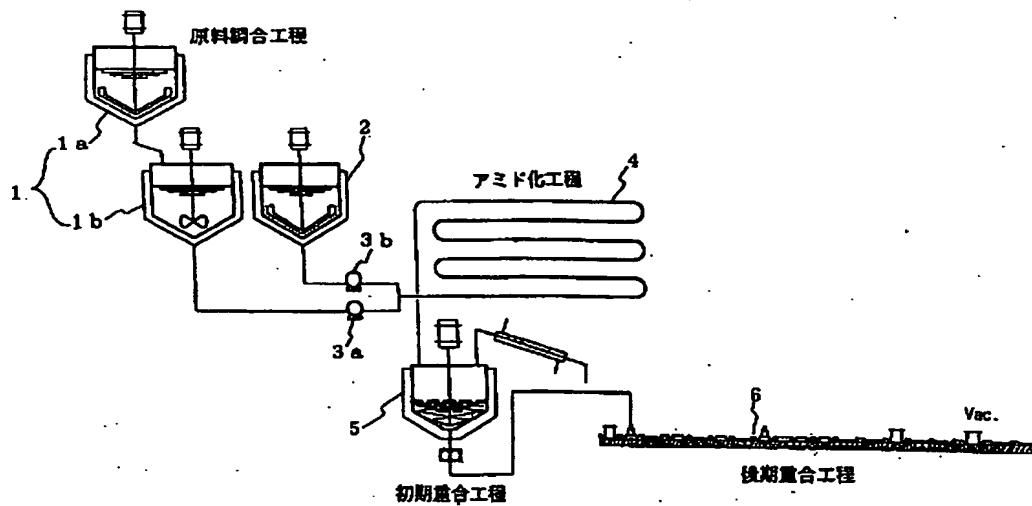
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における連続製造プロセスを実施する装置の一例の模式図である。

【符号の説明】

- 1、2 溶融・貯蔵槽
- 3 a、3 b 原料供給ポンプ
- 4 パイプリアクター
- 5 縦型攪拌槽
- 6 二軸ルーダー

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 秀和
大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
東洋紡績株式会社本社内
(72)発明者 鈴木 健太
福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株
式会社ポリマー開発センター内

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB04 DC14 DD07
DD13 EA06 EA08 EA14 EA16
EB04 EB05 EB06 EB07 EB08
EB09 EB14 EB34 EB35 EB36
EB37 EB46 EB71 EC04 EC05
EC06 EC07 EC08 EC09 EC14
EC16 EC44 EC48 EE09D
EE16D EE27C EE27D EE75D
EE76D FA01 FA03 FB03
FB06 FC03 FC06 FD01 GA12
GB11 GB16 GE16 JA12 JB02
JB29